

SZÁMÍTÓGÉPES SPEKTRUMANALÍZIS A FÜSZERPAPRIKA ÖRLEMÉNY SZÍNEZÉKTARTALMÁNAK MEGHATÁROZÁSÁRA

DR. VARGA LÁSZLÓ*

Az élelmiszertudomány rohamos fejlődésével, ismereteink bővülésével, élelmiszereink minősítésének feladatköre egyre szélesedik. Az eddigiekben főleg a kalorikus tápanyagok meghatározására irányult a figyelem, most viszont előtérbe került azoknak a kis mennyiségben jelen levő alkotórészeknek a vizsgálata is, amelyeknek bár mennyiségük csekély, de biológiailag aktív anyagok lévén, az élőszervezetben jelenlétük nagy fontosságú.

A fenti szempontok irányították a figyelmet a fűszerpaprika karotinoid színező anyagaira is. Világméretű az a törekvés, hogy a mesterséges élelmiszer színezékeket az egészségre ártalmatlan természetes színezékekkel helyettesítsék. Ezek sorában a fűszerpaprika színezékek kiemelkedő jelentőségűek.

A paprika örlemények színezéktartalma a jelenlegi exportlehetőségek szempontjából szinte valamennyi piacon döntő minőségi jellemzővé lépett elő, ezért nagy fontosságúak azok a kutatások, amelyek gyors és egyszerű, emellett agzakt színezéktartalom meghatározási módszerek kidolgozására irányulnak. E módszerek kritikai áttekintését HALÁSZNÉ [1] 1974-ben tette közzé. Azóta újabb eljárásokat publikáltak: HASPEL—HORVATOVIČ és HORIČKOVA [2], valamint BARANYAI és munkatársai [3].

Jelen munkánkban az összfestéktartalom-meghatározási eljárásoknál információ gazdagabb, olyan spektrofotometriás módszer kidolgozását tűztük ki célul, amellyel a kromatográfiás eljárásoknál kevesebb idő és munka igénnyel, a gyakorlat, illetve a laboratóriumok számára elérhető műszerigénnyel határozhatjuk meg a fűszerpaprika örleményben szereplő karotinoid komponensek mennyiségi alakulását [6].

1. ANYAG ÉS MÓDSZER

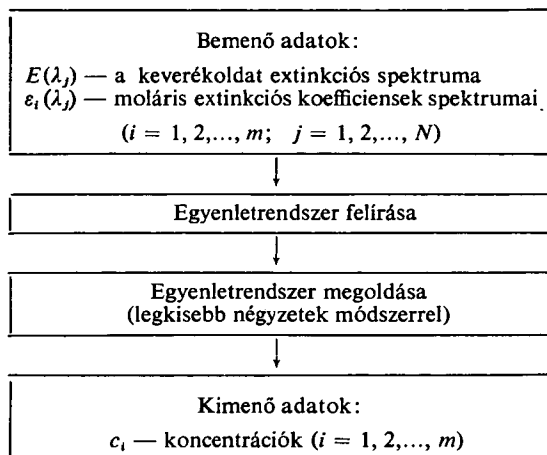
1.1. Anyag

Vizsgálatainkat a Szegedi Paprikafeldolgozó Vállalat által előállított „CSEMEGE” minőségű fűszerpaprikával végeztük. Kísérleteink során az örlemény benzolos, illetve benzol és metanol (1 + 1) keverékében előállított színezékextraktumát ANDRÉ [4] által leírt módon készítettük. Az összehasonlítási alapként szolgáló összes színezéktartalom meghatározásához a benzolos oldat extinkcióját 477 nm-en mértük.

* Matematika-Fizika Osztály

1.2. A mérés módszere

A fűszerpaprika őrlemény benzol — metanolos (1 + 1) extraktumának extinkcióját 1 cm-es küvettában a 400—540 nm hullámhossz tartományban 5 nm-ként határoztuk meg PYE UNICAM SP 8—100 Ultraviolet spektrofotométerrel, melynek pontossága $\pm 0,3\%$ volt. Az alkalmazott sáv szélesség maximum 0,5 nm-nek adódott. Az említett hullámhossz tartományban regisztrált abszorpciós spektrumokat R 40-es számítógépen az IBM által kifejlesztett tudományos műszaki szubrutin csomag (SSP) GELS nevű szubrutinjának felhasználásával elemeztük. Az eljárás blokk-sémája az 1. ábrán látható.



1. ábra. A színezékkomponensek spektrumanalízissel történő meghatározásának számítógépes blokk-sémája

A számítógépes spektrumanalízisnél alkalmazott matematikai módszer az alábbi spektroszkópai alapokra épült: Irodalmi adatokból ismeretes, hogy egy m komponensű színezék oldat egy-egy hullámhosszon mért extinkciói a részkomponensek ugyanazon hullámhosszon mért extinkcióiból összegzéssel állítható elő. A komponensek oldataira a Beer-törvény alapján az $E_i(\lambda_j) = \epsilon_i(\lambda_j)c_i d$ ($i = 1, 2, \dots, m; j = 1, 2, \dots, m$) helyettesítéssel a következő egyenletrendszer írható fel:

$$\begin{aligned}
 E(\lambda_1) &= \epsilon_1(\lambda_1)c_1 d + \epsilon_2(\lambda_1)c_2 d + \dots + \epsilon_m(\lambda_1)c_m d; \\
 E(\lambda_2) &= \epsilon_1(\lambda_2)c_1 d + \epsilon_2(\lambda_2)c_2 d + \dots + \epsilon_m(\lambda_2)c_m d; \\
 E(\lambda_m) &= \epsilon_1(\lambda_m)c_1 d + \epsilon_2(\lambda_m)c_2 d + \dots + \epsilon_m(\lambda_m)c_m d,
 \end{aligned} \tag{1}$$

ahol E a keverékoldat, E_i a komponensek azonos rétegvastagságon mért extinkcióit, λ_i a hullámhosszat, ϵ_i a komponensek oldatainak moláris extinkciós együtthatóit,

c_i a moláris koncentrációt, d a rétegvastagságot jelenti. Az (1) egyenletrendszer megoldásait m komponens esetén m lineárisan független egyenlet határozza meg.

A mérések számának növelésével azonban az egyes hullámhosszokon fellépő relatív mérési hibák befolyásoló hatása csökkenthető, ezért az egyenletrendszert $N(N > m)$ számú egyenletre terjesztettük ki. Az (1) egyenletrendszerben szereplő $E(\lambda_1), \dots, E(\lambda_N)$ értékek — a keverékoldat spektruma — a 400—540 nm hullámhossz-tartományra terjed ki 5 nm-kénti mérésekkel. Ezt az egyenletrendszert a legkisebb négyzetek módszerével oldottuk meg.

Az ismeretlen a_1, a_2, \dots, a_m együtthatókra (koncentrációkra) az ismert y_i (a keverékoldat egységnyi rétegvastagságra vonatkozó extinkciója) és $x_{1i}, x_{2i}, \dots, x_{mi}$ ($i = 1, 2, \dots, N$) (moláris extinkciós koefficiensek) ismeretében a következő szimmetrikus mátrixú lineáris egyenletrendszerhez jutottunk:

$$\begin{aligned} Q_{1y} &= Q_{11} a_1 + Q_{12} a_2 + \dots + Q_{1m} a_m; \\ Q_{2y} &= Q_{21} a_1 + Q_{22} a_2 + \dots + Q_{2m} a_m; \\ Q_{my} &= Q_{m1} a_1 + Q_{m2} a_2 + \dots + Q_{mm} a_m, \end{aligned} \quad (2)$$

ahol

$$Q_{jk} = \sum_{i=1}^N x_{ji} x_{ki};$$

$$Q_{jy} = \sum_{i=1}^N y_i x_{ji};$$

$$(j = 1, 2, \dots, m; k = 1, 2, \dots, m).$$

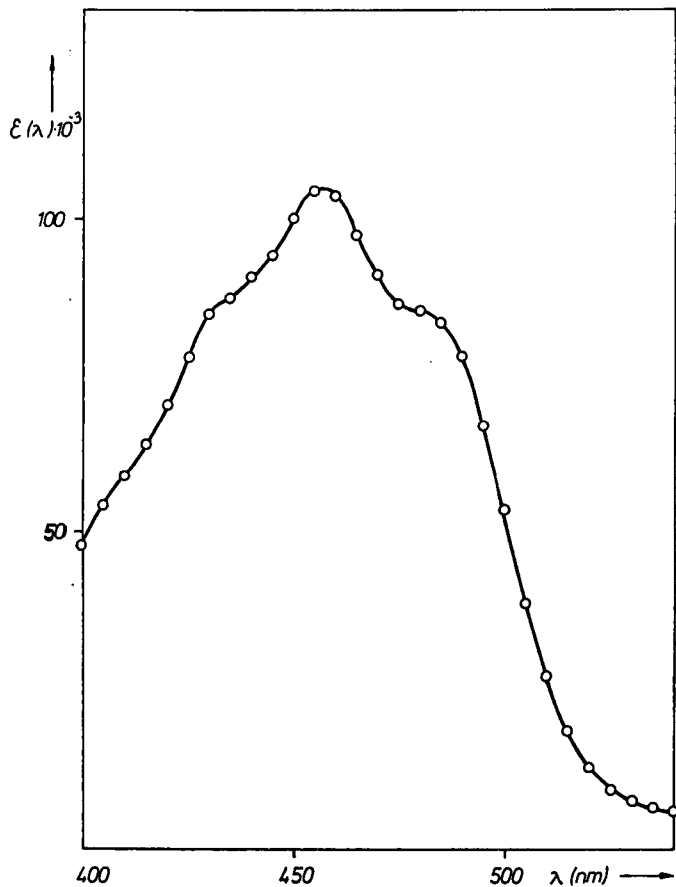
Ezen egyenletrendszer megoldása az ismeretlen koncentrációk (a_1, a_2, \dots, a_m) jó közelítését adja.

2. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK

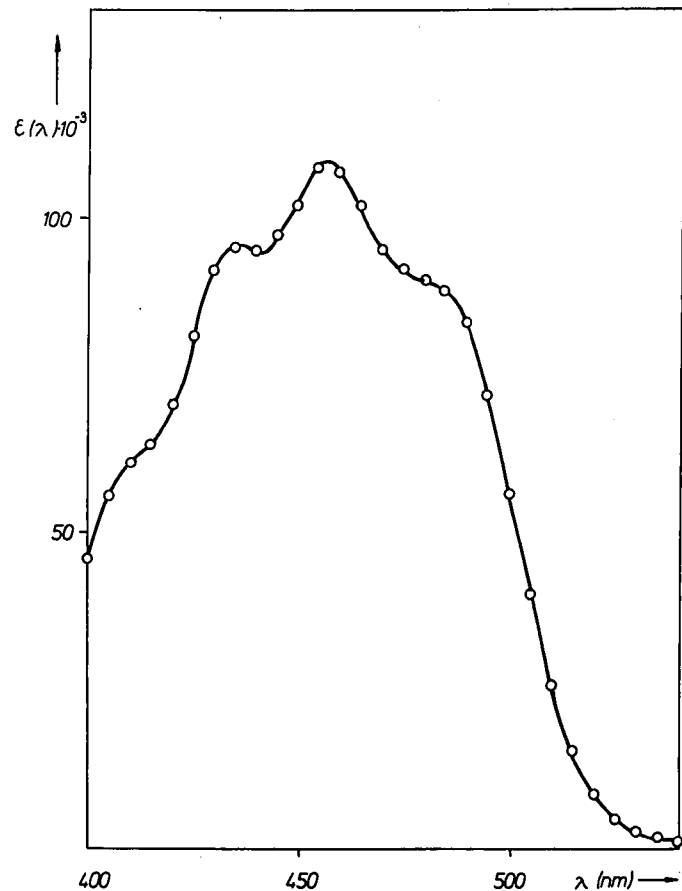
2.1. Moláris extinkciós koefficiensek meghatározása

Az (1) egyenletrendszer megoldásához szükség volt a 6 főpapríkszínezék benzol-metanol (1 + 1) keverékében előállított moláris extinkciós koefficienseire 400—540 nm hullámhossztartományban. Ehhez a komponensekre bontást és a mennyiségi analízist VINKLER és munkatársai [5] által kidolgozott vékonyréteg kromatográfiás eljárással végeztük. A metanolos eluálás után az oldatokat megfeleztük és az egyik részt benzollal az eredeti térfogatra felöntöttük. A metanolos fázisokat a mennyiségi meghatározásra, míg a benzol-metanolos oldatokat az összetevők extinkciós spektrumának felvételére használtuk.

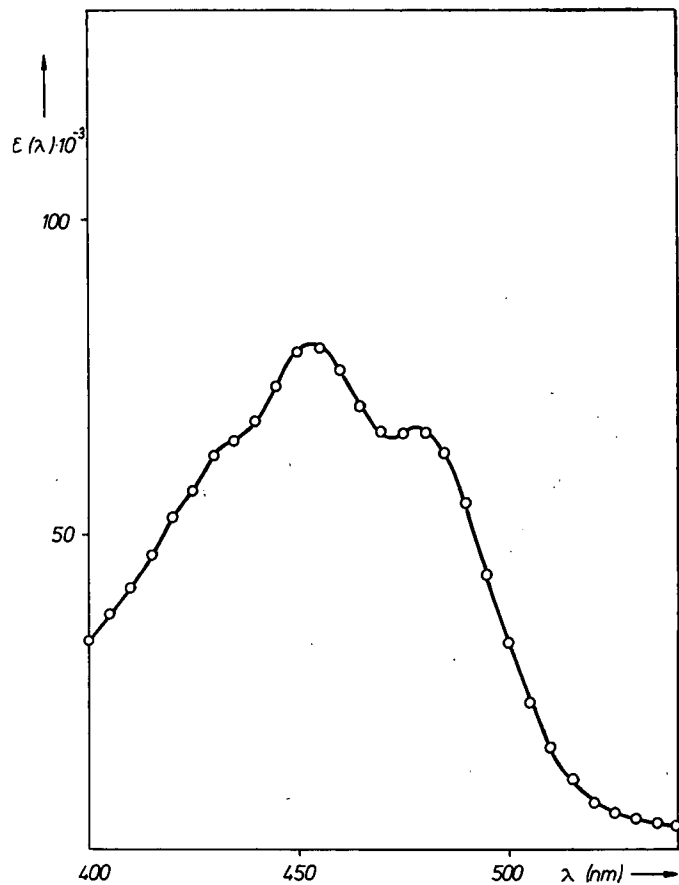
A moláris extinkciós koefficiensek spektrumait az extinkciós spektrumok, valamint a mennyiségek és a molsúlyok felhasználásával, nagyszámú mérés átlagolásával számítással nyertük (2.—7. ábra).



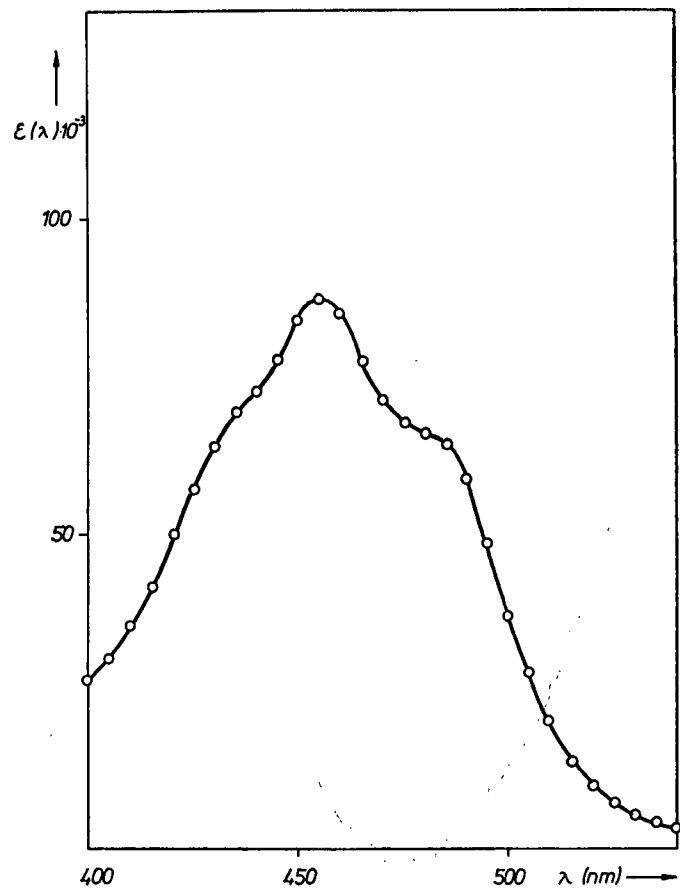
3. ábra. Általunk izolált kriptoxantin benzol-metanolos (1+1) oldatának moláris extinkciós koefficiense



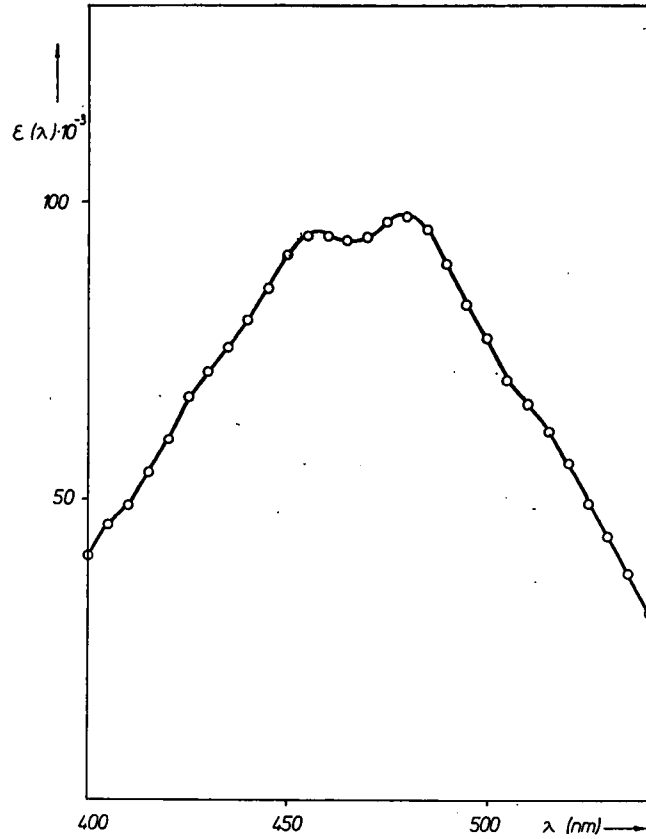
2. ábra. Általunk izolált β -karotin benzol-metanolos (1+1) oldatának moláris extinkciós koefficiense



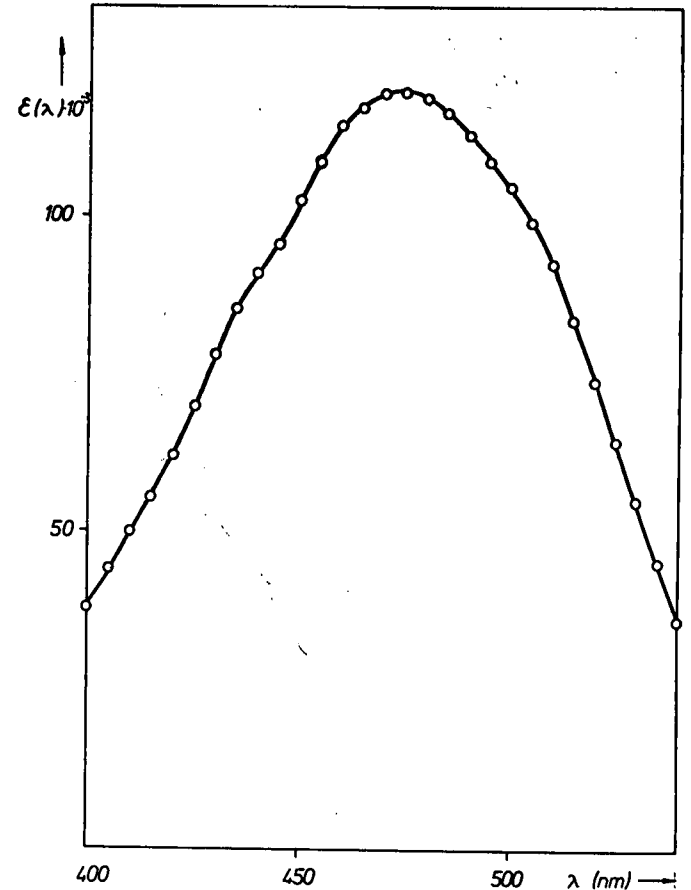
5. ábra. Átalunk izolált zeaxantin benzol-metanolos (1+1) oldatának moláris extinkciós koefficiense



4. ábra. Átalunk izolált lutein benzol-metanolos (1+1) oldatának moláris extinkciós koefficiense



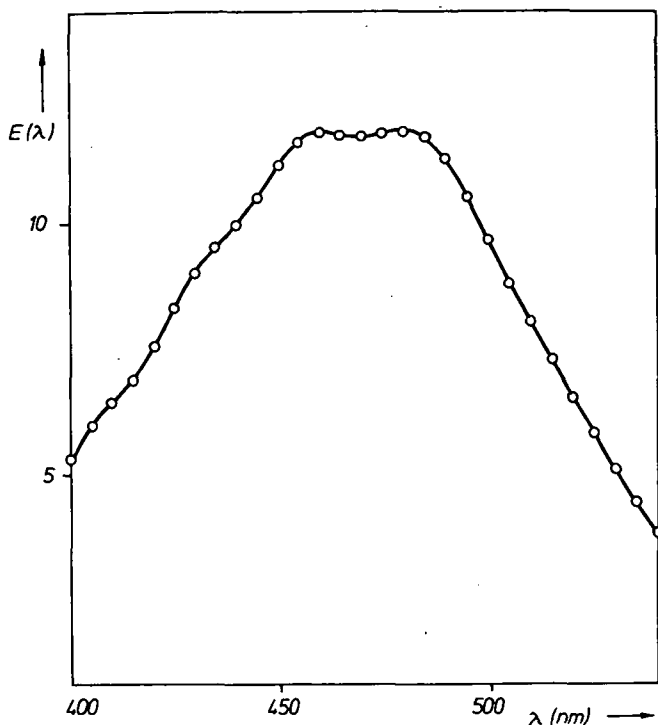
7. ábra. Általunk izolált kapszorubin benzol-metanolos (1+1) oldatának moláris extinkciós koefficiense.



6. ábra. Általunk izolált kapszantin benzol-metanolos (1+1) oldatának moláris extinkciós koefficiense

2.2. Az összetevők mennyiségének meghatározása

A vizsgált fűszerpaprika-őrleményeknél meghatároztuk az összes színezék mennyiségét ANDRÉ módszerével, továbbá a kapszantin, kapszorubin piros és a β -karotin, zeaxantin, kriptoxantin, lutein sárga színezékek mennyiségeit vékonyréteg kromatográfiás eljárással. Az általunk kidolgozott számítógépes spektrum analízissel a hasonló abszorpciós jelleggörbéjű kriptoxantint, zeaxantint és luteint nem tudtuk szétválasztani, így ezeket összevonva, négy komponensű rendszerként elemeztük az őrlemény benzol-metanolos (1 + 1) extraktumát. Egy jellegzetes extinkciós spektrum a 8. ábrán látható.



8. ábra Az 1. táblázatban bemutatott minta extinkciós spektruma.
1 g paprikaőrlemény 50 ml benzol-metanolban (1+1)
1 cm-es küvetával PYE UNICAM SP 8—100 Ultraviolett spektrofotométeren mérve

Eredményeinket az 1. táblázatban foglaltuk össze. A feltüntetett adatok 10—10 mérés átlagértékeit jelentik.

3. KÖVETKEZTETÉSEK

Eredményeinkből látható, hogy az extinkciós spektrum analízisen alapuló matematikai módszerrel meghatározható a kapszantin, a kapszorubin, a β -karotin komponensenkénti, valamint a zeaxantin, a kriptoxantin és a lutein együttes mennyisége. Az általunk kiszámított értékek jól megközelítik a vékonyréteg kromatográfiával ka-

1. TÁBLÁZAT

Különböző módszerrel meghatározott színezéktartalom

Komponensek	vékonyréteg kromatográfiával	spektrum analízissel	André által módosított Benedek eljárással
	g/kg	g/kg	g/kg
kapszorubin	0,275	0,250	
kapszantin	1,896	1,934	
zeaxantin	0,712	1,031	
luetin	0,031		
kriptoxantin	0,232		
β-karotin	0,274	0,291	
összes színezék	3,420	3,506	3,651

pott eredményeket. A mérési és számítási eredményekből levont következtetések objektivitásának bizonyítására a matematikai-statisztika módszereit alkalmaztuk.

Az adatok gépi feldolgozására zsebszámítógép (pl. SHARP PC 1211) is elegendő, így a bemutatott módszerünk a gyakorlati minősítő munkában is alkalmazható.

IRODALOM

1. Halászné: A fűszerpaprika festékanyag meghatározási módszereinek kritikai elemzése. Tudományos Közlemények 4., Élelmiszeripari Főiskola, Szeged, 67—73. (1974).
2. Haspel—Horvatič. E.—Horičkova. B.: Spektrophotometrische Bestimmung der gelben und roten Paprikafarbstoffe aus dem Gesamtextrakt. Z. Lebensmittel-Untersuchung und — Forschung 160, 275—276. (1976).
3. Baranyai, M.—Matus, Z.—Szabolcs, J.: Determination, by HPLC, of carotinoids in paprika products. Acta Alimentaria 11, 309—323. (1982).
4. André, L.: Kritische Überprüfung der von Benedek ausgearbeiteten Methode zur Bestimmung des Gesamtfarbstoffgehaltes in Gevürz — paprika. Z. Lebensmittel — Untersuchung und — Forschung 151, 320—325. (1973).
5. Vinkler, M.—Kissel, M.—Richter, K.: A thin layer chromatographic method to determine the pigment content (components) in the pericarp of paprika. Acta Alimentaria 1, 41—58. (1972).
6. Varga, L.—Fekete, M.—Kozma, L.: A fűszerpaprika őrlmény pigment komponenseinek mennyiségi meghatározása spektrum analízissel. Acta Alimentaria (megjelenés alatt).

COMPUTERIZED SPECTRAL ANALYSIS FOR DETERMINATION OF THE COLOURING MATTER CONTENT OF RED PEPPER MILLINGS

Dr. László Varga

Milled red pepper is widely used as a seasoning and colouring material. One of the most important parameters of its quality is its colouring matter content, and an exact knowledge of its constituents is also of importance. Besides the very expensive and lengthy gas- and thin-layer chromatographic procedures, we have developed an exact computerized evaluation based on a knowledge of the extinction coefficient measured in the wavelength interval 400—540 nm; this can be employed to great advantage compared with the previous methods.

SPEKTRUMANALYSE DURCH RECHENMASCHINE FÜR BESTIMMUNG DES FARBSTOFFGEHALTES DES MAHLPRODUKTES VON GEWÜRZPAPRIKA

Dr. László Varga

Das Mahlprodukt von Gewürzpaprika ist ein in breitem Kreise verwendeter Gewüzz- und Farbstoff; es ist sehr wichtig, eines von seinen bedeutendsten qualitativen Kennzeichen, den Farbstoffgehalt und dessen Komponenten genau zu kennen. Paralell den sehr kostspieligen und langwierigen Verfahren mit Gas- und Filmschichtchromatograph haben wir eine exakte, im Bereich von 400—540 nm Wellenlänge gemessene, auf Kenntnis des Extinktionskoeffizienten basierende Wertungsmethode entwickelt, die sich gegenüber den Obengenannten sehr vorteilhaft verwenden lässt.

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ С ПОМОЩЬЮ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ МАШИНЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ОКРАСКИ МОЛОТОГО КРАСНОГО ПЕРЦА

д-р Ласло Варга

Одной из самых важных качественных характеристик широко применяемого в качестве вкусового и окрашивающего вещества молотого красного перца является точное знание содержания окраски и ее составляющих. Наряду с очень дорогим и длительным газовым и тонкослойным хроматографическим методом мы выработали такую экзактную оценку с помощью вычислительной машины, которая основывается на знании экстинкционного коэффициента, измеренного в области длин волн 400—540 nm. Эта экзактная величина с большим успехом может быть использована по сравнению с вышеуказанным хроматографическим методом.